

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-292917

(P2000-292917A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-コード (参考)

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3 A 2 H 0 2 5

C 0 9 D 145/00

C 0 9 D 145/00

4 J 0 3 8

// C 0 9 D 201/00

201/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-98796

(22) 出願日

平成11年4月6日 (1999. 4. 6)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 藤村 悟史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 片島 美和

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

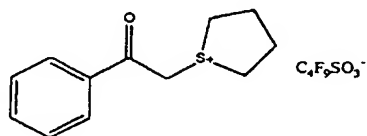
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 感度が優れるとともにレジストパターンの矩形性に優れる A r F 用のポジ型レジスト組成物の提供。

【解決手段】 (A) 酸解離性基を有する基材樹脂および (B) 酸発生剤を含み、(B) 成分が例えば (b-1) トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートと (b-2) 下記式 (I) のスルホニウム塩との混合物であり、(b-2) に対して (b-1) を 5 ~ 25 重量% の範囲で混合した組成物。

【化1】



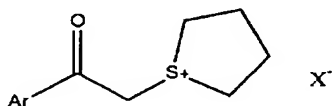
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基の水素原子がアルカリ溶解抑制能を有する酸解離性基で置換され、露光により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離しアルカリ水溶液への溶解度が増大する重合体および (B) 放射線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物において、(B) 成分が (b-1) 置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と (b-2) 下記一般式 (I) で表されるスルホニウム塩との混合物であって、(b-2) に対して (b-1) を5重量%~25重量%の範囲で混合したことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化1】

(I)



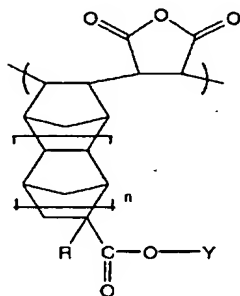
(式中、Ar はアリール基を表し、X<sup>-</sup> は炭素数1~15のフルオロアルキルスルホン酸イオンを表す)

【請求項2】 (A) 成分が、少なくとも (a-1) 酸解離性基を有する多環式オレフィンから誘導される単位と (a-2) 無水マレイン酸から誘導される単位とを含む共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (A) 成分が下記一般式 (II) で表される単位を含む共重合体である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化2】

(II)



(式中、R は水素原子または低級アルキル基を表し、Y は酸解離性基を表し、n は0または1である)

【請求項4】 Y が第3級アルキル基またはアルコキシアルキル基である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 Y が1-エチル-1-シクロヘキシル基である請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

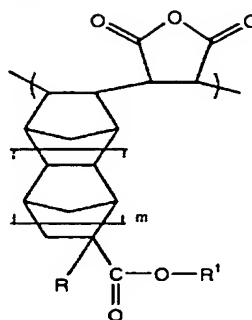
【請求項6】 (A) が少なくとも前記一般式 (II) および下記一般式 (III) で表される単位を含む共重合体である請求項3ないし5のいずれか1項に記載のポジ型

2

レジスト組成物。

## 【化3】

(III)



(式中、R は前記に同義であり、R<sup>1</sup> は少なくとも一つのヒドロキシル基を有するアルキル基を表し、m は0または1である)

【請求項7】 R<sup>1</sup> が低級のモノヒドロキシアルキル基または低級のジヒドロキシアルキル基である請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 R<sup>1</sup> が2-ヒドロキシプロピル基または2, 3-ジヒドロキシブチル基である請求項7に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 さらに有機カルボン酸または燐のオキソ酸若しくはその誘導体を (A) に対し0.01~5重量%配合してなる請求項1ないし8のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 さらに有機アミンを (A) に対し0.01~5重量%配合してなる請求項1ないし9記載のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 さらに酸解離性基を有する胆汁酸のエステルを (A) に対し1~100重量%配合してなる請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項12】 胆汁酸のエステルがコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸からなる群から選択された胆汁酸のtert-ブチルエステルである請求項11記載のポジ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、0.30μm以下のレジストパターン形成には、既にKrF(248nm)エキシマレーザー用の化学増幅型レジストが実用化されている。一方では、0.15μm以下のArF(193nm)エキシマレーザーを用いたリソグラフィプロセスの開発も盛んに行われ、ArF用レジストについて多数の提案がなされている。例えば、特開平9-230595号公報、特開平9-244247号公報には、tert-ブチルオキ

シカルボニル基や1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基のような酸解離性基を有する多環式ポリオレフィン樹脂を用いたレジスト組成物が提案されている。さらにWO97/33198、特開平10-10739号公報、特開平10-111569号公報には、tert-ブチルオキシカルボニル基や1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等の酸解離性基を有するノルボルネンと無水マレイン酸を共重合させた樹脂を用いたレジストが提案されている。さらにまた、特開平10-130340号公報、特開平10-153864号公報、特開平10-198035号公報、特開平10-207058号公報、特開平10-207070号公報、特開平10-218941号公報、特開平10-218947号公報にもArF用ポジ型レジストが提案されている。これらの公報に提案されているように、ArF用ポジ型レジストの酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩を始めとして、ハロゲン含有有機化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物など多数のものが挙げられている。中でも、とくにトリフェニルスルホニウムトリフ

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなオニウム塩を酸発生剤に用いたArF用ポジ型レジスト組成物では、0.15μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯び、矩形性に劣るという問題がある。他方、本発明の一般式(I)で表されるオニウム塩も特開平10-282673号公報に記載されている。しかし、該オニウム塩では感度に劣るという問題がある。したがって本発明の目的は、感度が優れるとともに0.15μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯びず、レジストパターンの矩形性に優れるArF用のポジ型レジスト組成物の提供にある。

## 【0004】

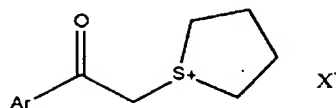
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定異種の酸発生剤を所定の割合で混合することにより、上記のような従来の課題を解決できることができた。請求項1の発明は、(A)カルボキシ基の水素原子がアルカリ溶解抑制能を有する酸解離性基で置換され、露光により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離しアルカリ水溶液への溶解度が増大する重合体および(B)放射線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物において、(B)成分が(b-1)置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と(b-2)下記一般式(I)で表されるスルホニウム塩との混合物であって、(b-2)に対して(b-1)を5重量%~25重量%の範囲で混合したことを特徴とするポジ型レジスト組成

物を提供するものである。

## 【0005】

## 【化4】

(I)



【0006】(式中、Arはアリール基を表し、X<sup>-</sup>は炭素数1~15のフルオロアルキルスルホン酸イオンを表す)

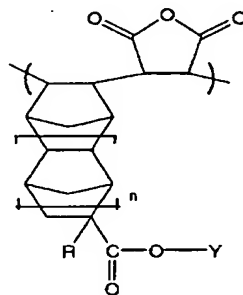
請求項2の発明は、(A)成分が、少なくとも(a-1)酸解離性基を有する多環式オレフィンから誘導される単位と(a-2)無水マレイン酸から誘導される単位とを含む共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項3の発明は、

(A)成分が下記一般式(II)で表される単位を含む共重合体である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

## 【0007】

## 【化5】

(II)



【0008】(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を表し、Yは酸解離性基を表し、nは0または1である)

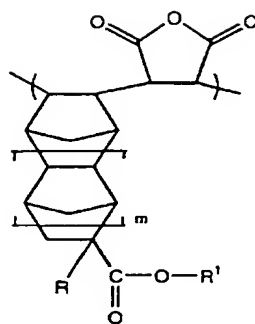
請求項4の発明は、Yが第3級アルキル基またはアルコキシアルキル基である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項5の発明は、Yが1-エチル-1-シクロヘキシル基である請求項4に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項6の発明は、(A)が少なくとも前記一般式(II)および下記一般式(III)で表される単位を含む共重合体である請求項3ないし5のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

## 【0009】

## 【化6】

5

(III)



【0010】(式中、Rは前記に同義であり、R'は少なくとも一つのヒドロキシル基を有するアルキル基を表し、mは0または1である)

請求項7の発明は、R'が低級のモノヒドロキシアルキル基または低級のジヒドロキシアルキル基である請求項6に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項8の発明は、R'が2-ヒドロキシプロピル基または2, 3-ジヒドロキシブチル基である請求項7に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項9の発明は、さらに有機カルボン酸または燐のオキシ酸若しくはその誘導体を(A)に対し0.01~5重量%配合してなる請求項1ないし8のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項10の発明は、さらに有機アミンを(A)に対し0.01~5重量%配合してなる請求項1ないし9に記載のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項11の発明は、さらに酸解離性基を有する胆汁酸のエステルを(A)に対し1~10重量%配合してなる請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項12の発明は、胆汁酸のエステルがコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸からなる群から選択された胆汁酸のtert-ブチルエステルである請求項11に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】(A)成分

(A)成分はポジ型レジスト組成物の基材樹脂成分であり、カルボキシ基の水素原子がアルカリ溶解抑制能を有する酸解離性基で置換され、露光により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離しアルカリ水溶液への溶解度が増大する重合体である。このような重合体は従来の技術に記載したようにこれまで多数提案されており、とくに限定されないが、好ましい重合体としては、少なくとも(a-1)酸解離性基を有する多環式オレフィンから誘導される単位と(a-2)無水マレイン酸から誘導される単位とを含む共重合体が挙げられる。

【0012】酸解離性基としては、これまでKrF用ポジ型レジスト、ArF用ポジ型レジストにおける酸解離

6

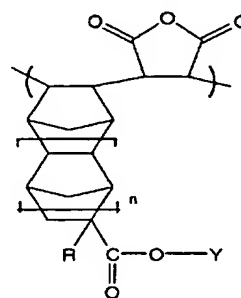
性基として公知のものを使用できとくに限定されない。例えば、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基のようなアルキル基が全て脂肪族直鎖状炭化水素基である第3級アルキルオキシカルボニル基；1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基、1-エチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基、2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニル基などのようなアルキル基が脂肪族直鎖状炭化水素基と脂肪族環状炭化水素基である第3級アルキルオキシカルボニル基；テトラヒドロフランオキシカルボニル基、テトラヒドロピランオキシカルボニル基、1-エトキシエチルオキシカルボニル基などのような環状または直鎖状のアルコキシアルキルオキシカルボニル基などが挙げられる。

【0013】多環式オレフィンとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(ノルボルネン)やテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンのような多環式であってエチレン性二重結合を有するものが挙げられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。好ましくは、(A)成分は少なくとも下記一般式(II)で表される単位、またはこの単位と下記一般式(III)で表される単位を含む共重合体が良い。

【0014】

【化7】

(II)



【0015】(式中、Rは水素原子または低級アルキル基(例えば炭素数1~3)を表し、Yは酸解離性基を表し、nは0または1である)

【0016】

【化8】

10

20

30

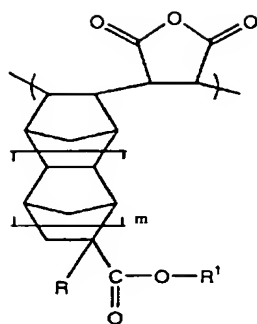
40

50

7

8

(III)



【0017】(式中、Rは前記に同じ、R'は少なくとも一つのヒドロキシを有するアルキル基、mは0または1である)

【0018】一般式(II)において、Yは上記で挙げた酸解離性基からエステル部分を除いたものであるが、とくにはtert-ブチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基などのような第3級アルキル基；テトラヒドロピラニル基のようなアルコキシアルキル基；などが好ましく、とくには、1-エチル-1-シクロヘキシル基が高感度であり、また安価に容易に合成でき好ましい。

【0019】一般式(III)において、R'はシリコンウエーハや無機膜が設けられたシリコンウエーハとレジスト層との密着性を向上させるための官能基であり、少なくとも一つのヒドロキシ基を有するアルキル基であれば、とくに限定されないが、例えば炭素数1~10を有し、かつヒドロキシ基1つまたは2つを有する低級のモノヒドロキシアルキル基または低級のジヒドロキシアルキル基が好ましい。具体的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ジヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基などが、とくには2-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシブチル基が好ましい。一般式(II)または(III)で表される単位は、酸解離性基含有アクリル酸またはメタクリル酸のエステルとシクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンとをDiels-Alder反応させ得られる生成物を無水マレイン酸とジオキサン、テトラヒドロフランのような適当な有機溶媒中に溶解し、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等のラジカル重合開始剤を加え、共重合させることにより得ることができる。なお、この際、シクロペンタジエンを用いた場合nとmが0の場合に相当し、ジシクロペンタジエンを用いた場合nとmが1の場合に相当する。

【0020】一般式(II)または(III)における無水マレイン酸と酸解離性基を有する多環式オレフィンモノマーとの共重合割合は理論上は各々50モル%である。しかし、実際には無水マレイン酸同士、多環式オレフィンモノマー同士の共重合も起こるため、実際上の共重合

割合は無水マレイン酸から誘導される単位40~60モル%、多環式オレフィンモノマーから誘導される単位40~60モル%である。また、一般式(II)と(III)の共重合体の場合は、一般式(II)の単位40~90モル%、好ましくは50~80モル%、一般式(III)の単位10~60モル%、好ましくは20~50モル%である。一般式(II)の単位がこれらの範囲より少なくなると感度が低下し、多すぎると基板との密着性に劣る。なお、一般式(II)または(III)で表される単位以外にも、従来のARF用ポジ型レジストの基材樹脂のモノマーとして公知のものを必要に応じ共重合させてもよい。本発明の(A)成分の重量平均分子量は2,000~15,000、好ましくは3,000~6,000の範囲がよい。

#### 【0021】(B)成分

放射線の照射により酸を発生する化合物とは、通常酸発生剤と称され、従来の技術にも記載したようにこれまで多数のものが提案されている。本発明においては、この酸発生剤として、(b-1)置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と、(b-2)下記一般式(I)で表されるスルホニウム塩との混合物であって、(b-2)に対して(b-1)5重量%~25重量%の範囲で混合したことが最大の特徴である。

【0022】(b-1)：置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩とは、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の低級アルコキシ基；フッ素、塩素などのハロゲン原子；などの置換基でベンゼン核が置換されているか、あるいは置換基を有さないトリフェニルスルホニウム塩であることができる。アニオンはとくに限定されないが、炭素数1~15のフルオロアルキルスルホン酸イオンが酸の強度が強く好ましい。

【0023】具体的には、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；4-メチルフェニルビス(4-エトキシフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；4-メトキシフェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタ

10

20

30

40

50

9

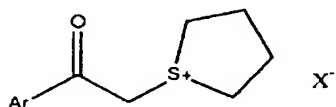
デカフルオロオクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネートなどが挙げられる。

【0024】(b-2)は、下記の一般式で表される：

【0025】

【化9】

(I)

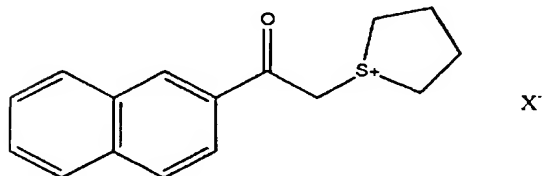
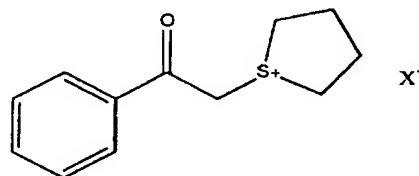


【0026】(式中、Arはアリール基を表し、X<sup>-</sup>は炭素数1～15のフルオロアルキルスルホン酸イオンを表す)

【0027】アリール基としては、例えば置換または未置換のフェニル基、ナフチル基が挙げられる。具体的には、次の構造式で表されるものが挙げられる。

【0028】

【化10】



【0029】X<sup>-</sup>は、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクチルスルホネートなどが挙げられる。

【0030】(b-1)と(b-2)との混合割合は、(b-2)に対して(b-1)5重量%～25重量%の範囲で配合する必要がある。好ましくは、10重量%～20重量%がよい。(b-1)が5重量%未満であると感度向上の効果が不十分となるし、逆に25重量%を超えるとレジストパターンのトップが丸みを帯び矩形性に劣る。

【0031】(b-1)と(b-2)のオニウム塩はこれらの2種以上を本発明の目的が損なわない程度にさらに混合して用いてもよい。さらに、同様に公知の酸発生剤を本発明の目的が損なわない程度に混合して用いてもよい。

【0032】(B)成分は、(A)成分に対し、0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%の割合で用いることができる。

【0033】本発明の組成物には、必要に応じて各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば

10

有機カルボン酸、燐のオキソ酸若しくはその誘導体、有機アミン、酸解離性基を有する胆汁酸のエステル等が挙げられる。

【0034】有機カルボン酸としては、飽和または不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸等の有機カルボン酸を挙げることができるが、とくに限定されるものではない。飽和脂肪族カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の1価または多価カルボン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸等が挙げられる。脂環式カルボン酸としては、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,1-シクロヘキシルジ酢酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の水酸基、ニトロ基、カルボキシル基等の置換基を有する芳香族カルボン酸が挙げられる。

【0035】燐のオキソ酸若しくはその誘導体としては、具体的にはリン酸、亜リン酸、リン酸ジn-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸または亜リン酸あるいはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジn-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0036】これらの中でマロン酸、コハク酸等の飽和脂肪族カルボン酸がArレーザー光に対する透過性が高く、解像性に優れるので好ましい。

【0037】有機アミンとしては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。脂肪族アミンとしては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロパノールアミン、イソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等が挙げられる。芳香族アミンとしては、ベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-メチルアニリン、p-メチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-p-トリルアミン等が挙げ

られる。複素環式アミンとしては、ピリジン、*o*-メチルピリジン、*o*-エチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン等が挙げられる。これらの中で、トリペンチルアミン等の脂肪族アミンがA r Fレーザー光に対する透過性が高く、レジストパターン形状に優れるので好ましい。

【0038】有機カルボン酸または燐のオキソ酸若しくはその誘導体の配合割合は(A)成分に対し、0.01~5重量%、好ましくは0.02~0.2重量%の範囲である。この範囲であると、解像性および感度が向上し好ましい。有機アミンの配合割合は(A)成分に対し、0.01~5重量%、好ましくは、0.02~0.2重量%の範囲である。この範囲であると、レジストパターン形状および感度が向上し好ましい。

【0039】酸解離性基を有する胆汁酸のエステルはA r F用ポジ型レジストの溶解抑制剤として公知であり、とくに限定されない。該エステルはコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸等から選択された胆汁酸の*tert*-ブチルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、エトキシエチルエステル等が挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは前記胆汁酸の*tert*-ブチルエステルである。該エステルはA r Fエキシマレーザーに対する高い透過性を示し、酸発生剤から発生した酸の作用により酸解離性基が解離するため、レジストパターンのコントラストを向上するために必要に応じ用いられる。その配合割合は、(A)成分に対し1~100重量%、好ましくは5~20重量%である。

【0040】また本発明の組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止剤や界面活性剤等を適宜配合することができる。

【0041】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、上記した各成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混

合して用いてもよい。

【0042】本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、シリコンウエーハ等の基板上に、ポジ型レジスト組成物の溶液をスピナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いでパターンが描かれたホトマスクを介して露光する。次にこれを露光後加熱

(PEB)した後、現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像(レジストパターン)を得ることができる。なお、レジストパターンの解像性をさらに高めるためには、基板と本発明の組成物を用いて得られる感光層との間に無機または有機の反射防止膜を介在させるとよい。また、ラインアンドスペースパターンよりも孤立パターンの方が、本発明の効果をとくに享受することができる。

【0043】

【作用】本発明の最大の特徴は、ポジ型レジスト組成物の酸発生剤として、特定異種のオニウム塩を所定の割合で混合したことにある。従来技術においては、特定異種の酸発生剤を積極的に混合して用いるという思想はない。例えば前記のポジ型レジストに関する特許公報の実施例では、酸発生剤をほとんど単独で配合している。なお、特開平10-218947号公報の実施例8には、トリフェニルスルホニウムトリフレートとジブチルナフチルスルホニウムトリフレートの混合物が記載されているが、両者の混合比率等は全く具体的に記載されていない。本発明のポジ型レジスト組成物における酸発生剤は、(b-1)置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と、(b-2)上記一般式(1)で表されるスルホニウム塩との混合物であり、

(b-2)に対して(b-1)を5重量%~25重量%の範囲で混合している。なお、(b-1)および(b-2)は公知の成分であり、例えば(b-2)は特開平10-282673号公報に記載されている。しかしながら、(b-1)を単独で使用した場合は、感度は優れるものの0.15μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯び、矩形性に劣るという問題点があり、(b-2)を単独で使用した場合には、矩形性には優れるものの感度に劣るという問題点があった。本発明によれば、(b-1)と(b-2)を特定の割合で混合することにより、両者のもつ欠点を発現させずに長所だけを獲得することが可能となり、すなわち、感度が優れるとともに0.15μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯びず、レジストパターンの矩形性に優れるA r F用のポジ型レジスト組成物を得ることができた。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。

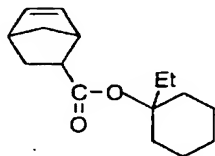
13

## 製造例1 (多環式オレフィンモノマーの合成)

1-エチル-1-ヒドロキシシクロヘキサン128gとトリエチルアミン120gをテトラヒドロフラン600mlに溶解し、氷浴で冷却しながらかく拌し、これにアクリル酸クロリド91gを10分間かけて滴下した。次いでゆっくり室温に戻し、さらに24時間かく拌した。反応溶液を水で中性になるまで十分洗浄したのち、テトラヒドロフランをロータリーエバポレーターで除去し、アクリル酸1-エチル1-シクロヘキシル95g (収率52%)を得た。次いで、得られたアクリル酸1-エチル1-シクロヘキシル91gを氷浴で冷却しながらかく拌し、これにジシクロペンタジエンを40℃にて加熱し熱分解して得られるシクロペンタジエン35gを60分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに12時間かく拌した。この反応溶液を1mmHg、115~117℃の条件で減圧蒸留し、次の化学式を有する化合物を得た。

【0045】

【化11】



【0046】なお、Etはエチル基を表す。その収量は119g (収率96%)であった。

【0047】また、プロトンMNRの分析データは：

プロトンNMR；0.8ppm, 1.2~1.7ppm, 1.9ppm, 2.2ppm, 2.9ppm, 3.2ppm, 6.0ppm, 6.2ppmであり；

FTIRの分析データは：2972cm<sup>-1</sup>, 2936cm<sup>-1</sup>, 2863cm<sup>-1</sup>, 2726cm<sup>-1</sup>, 1449cm<sup>-1</sup>, 1336cm<sup>-1</sup>, 1271cm<sup>-1</sup>であり；

以上の分析データより上記化合物が同定された。

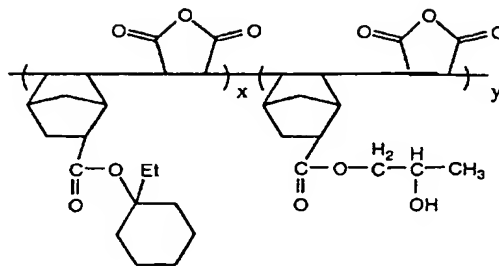
【0048】製造例2 (共重合体1の合成)

製造例1で得られた多環式モノマー24.8g、製造例1のDiels-Alder反応と同様にして、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルをシクロペンタジエンとDiels-Alder反応させて得られた多環式モノマー13.0gおよび無水マレイン酸16.3gをジオキサン54.1gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル5.4gを加え、70℃で24時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、次の化学式を有する化合物を得た。

【0049】

【化12】

14



【0050】この共重合体の収量は26gであり、重量平均分子量は4700で、分散度は1.8であった。なお、x、yはそれぞれ60モル%、40モル%であった。

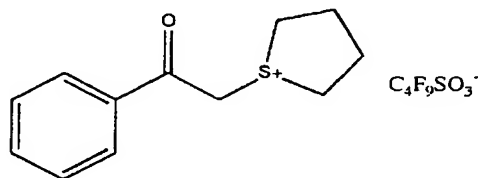
【0051】実施例1

製造例2で得た共重合体1 (A成分) 100重量部；トリフェニルスルホンムトリフルオロメタンスルホネート (b-1成分) 0.6重量部；下記化学式を有するスルホニウム塩 ((b-2)成分) 5重量部；

【0052】

【化13】

20



【0053】その他成分として、コール酸のtert-ブチルエステル7重量部；リトコール酸のtert-ブチルエステル3重量部；マロン酸0.025重量部；およびトリベンチルアミン0.1重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート650重量部に溶解してポジ型ホトレジスト溶液を得た。

【0054】次いで、このポジ型ホトレジスト溶液をスピンナーを用いてSiON膜が形成されたシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で140℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.4μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置 (ニコン社製) により、ArFエキシマレーザー (193nm) を選択的に照射したのち、130℃、90秒間PEB処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。

【0055】このような操作で形成された0.16μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間 (感度) をmJ/cm<sup>2</sup> (エネルギー量) 単位で測定したところ、50mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや裾広がりであるが、トップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。同様に、0.12μmの孤立レジストパターン (ラインアンドスペースが1:3) が形成される露光時間

(感度) を測定したところ、36mJ/cm<sup>2</sup>であつ



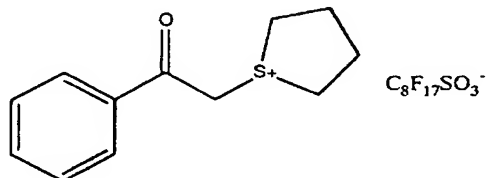
た。また、そのレジストパターン形状は、非常に垂直性に優れトップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。

#### 【0056】実施例2

実施例1において、(b-1)を0.3重量部((b-2)に対し6重量%)に代え、さらに(b-2)を同量の下記スルホニウム塩

#### 【0057】

#### 【化14】



【0058】に代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成された0.16μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間(感度)をmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、65mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや裾広がりであるが、トップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。同様に、0.12μmの孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)が形成される露光時間(感度)を測定したところ、48mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、非常に垂直性に優れトップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。

#### 【0059】実施例3

実施例2において、(b-1)を0.8重量部((b-2)に対し16重量%)に代えた以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成された0.16μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間(感度)をmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、45mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや裾広がりであるが、トップ部分に膜減りと\*

\*丸みのない良好なものであった。同様に、0.12μmの孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)が形成される露光時間(感度)を測定したところ、32mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、トップ部分僅かな丸みがあるが垂直性に優れる良好なものであった。

#### 【0060】比較例1

実施例2において、(b-1)を省いた以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成された0.16μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間(感度)をmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、70mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや裾広がりであるが、トップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。同様に、0.12μmの孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)が形成される露光時間(感度)を測定したところ、64mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、垂直性には優れるがトップ部分に膜減りと丸みのある不良なものであった。

#### 【0061】比較例2

実施例2において、(b-2)を省き(b-1)5重量部とした以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成されたラインアンドスペースパターンは0.20μmが限界であり、そのレジストパターン形状は、トップ部分の膜減りと丸みが大きく三角形に近い不良なものであった。同様に孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)も0.13μmが限界であり、そのレジストパターン形状は、トップ部分の膜減りと丸みが大きく三角形に近い不良なものであった。

#### 【0062】

【発明の効果】本発明によれば、感度が優れるとともに0.15μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯びず、レジストパターンの矩形性に優れるArF用のポジ型レジスト組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 羽田 英夫  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 岩井 武  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AC04 AC08 AD03  
BE07 BG00 CB08 CB10 CB41  
CC20  
4J038 CG081 CM011 CM021 GA02  
JA35 JA55 JB01 JC17 JC22  
JC29 NA18 PA17 PB09